

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-206422

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C01B 33/18
// H01L 21/22

(21)Application number : 06-000293

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 06.01.1994

(72)Inventor : KIMURA KAZUTOMI
TAKAZAWA AKIHIRO
TANABE YASUO

(54) PRODUCTION OF SYNTHETIC QUARTZ GLASS POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce ultrahigh purity synthetic quartz glass powder.

CONSTITUTION: When powder of silica gel obtd. by hydrolyzing tetraalkoxysilane is fired to produce synthetic quartz glass powder, the particle size of the silica gel powder is regulated to the range of 10-2,000 μ m before firing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-206422

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 1 B 33/18	Z			
// H O 1 L 21/22	5 0 1 M			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-293

(22) 出願日 平成6年(1994)1月6日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 木村 一臣

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者 高澤 彰裕

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者 田邊 康雄

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三
菱化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 合成石英ガラス粉の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 超高純度合成石英ガラス粉の効率的な製造法を提供する。

【構成】 テトラアルコキシシランの加水分解により得たシリカゲルの粉末を、焼成することにより合成石英ガラス粉を製造する際に、焼成前に10～2,000 μ mの範囲に粒度調整を行なうことを特徴とする合成石英ガラス粉の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラアルコキシシランの加水分解により得たシリカゲル粉末を焼成することにより合成石英ガラス粉を製造するにあたり、焼成前に10～2,000 μm の範囲に粒度調整を行なうことを特徴とする合成石英ガラス粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体製造分野、特に1000℃以上の高温域で使用される超高純度石英ガラス製品の原料として好適なシリカガラス粉末を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体単結晶製造用のルツボや治具等は、天然石英を粉砕して得た天然石英粉を溶融して製造されていたが、天然石英は良質のものであっても種々の金属不純物を含んでおり、純度の面から十分満足し得るものではなかった。特に、半導体産業の高性能化に伴って要求される高純度単結晶には、金属不純物が混入すると半導体の性能に悪影響を与えるので、金属不純物等の混入が懸念されるようなルツボや治具等を使用することは出来ない。このため、最近では、合金による高純度な石英ガラス粉末が必要になってきている。

【0003】 近年、純度的にすぐれたシリカ源として、アルコキシシランを原料としたゾル・ゲル法による石英ガラスが紹介されている。例えば、特開昭62-176928号公報には、アルコキシシランを酸とアルカリの存在下、加水分解してゲルを調整し、これを粉砕、乾燥した後、焼成して石英ガラス粉末を製造する方法が示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ソル・ゲル法による合成石英ガラス粉の製造では、まず、原料としてアルコキシシランを用い、これを加水分解・縮重合させてウェットゲルとし、副生したアルコールや水を乾燥除去してドライゲルとする。このドライゲルを1,000～1,400℃まで焼成し、無孔化させて合成石英ガラスが得られる。ところが、焼成後に得られたものは、非常に硬く、粉砕が大変であるため、通常は、粉末を必要とする場合には、比較的軟らかいドライゲル、あるいは、ウェットゲルの段階において、粉砕を行う方が、工業的にも有利である。しかしながら、粉砕された粉末中には、実際に製品として必要な粒度に比べ、非常に小さな微粉や、大きな粒子、あるいは、微粉の凝集体が多量に含まれている。このような状態のまま、焼成を行くと、特に微粉については、焼成が速いため粒子の凝集・固着が生じやすい上、微粉の混入により、粒子間の隙間が密になるため、焼成時に粉体の下層部で発生する水蒸気や CO_2 が蓄圧され、突沸して、粉体が焼成用のルツボから吹きこぼれ、歩留まりの低下につながる。また、合成石

英ガラス粉の製造において、もっともコストのかかるのが、焼成工程であり、この焼成工程において、製品としては本来不要である微粉を、製品粒度の粉末と一緒に焼成することは、工業的にも不利である。一方、製品粒度に比べて、非常に大きな粒子や、微粒子の凝集体が焼成時に混入していると、残留カーボンが抜けにくく、黑色異物となり易い。この黑色異物は溶融した際に、 CO や CO_2 となり、発泡の原因となるが、泡を含んだ石英ルツボや炉心管等では、高温使用時の寸法安定性や、単結晶引き上げ時に泡が弾けて液面揺動が生じ、結晶欠陥になる等の問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 発明者等は上記のような不都合のない合成石英ガラス粉末を得るため、鋭意検討を重ねた結果、ゾル・ゲル法による合成石英ガラス粉の製造において、乾燥シリカゲル粉末を焼成する前に、10～2,000 μm 、好ましくは、50～1,000 μm の粒度に予め分級しておくことにより、生産性を大幅に向上させることができ、品質的にも、溶融成形時に、泡の少ない石英ガラス製品を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

【0006】 以下、本発明につき、さらに詳細に説明する。本発明で対象となる合成石英ガラス粉は、アルコキシシランを加水分解して得られるシリカゲルを乾燥後、焼成することにより得られる石英ガラス粉である。ゾル・ゲル法によるアルコキシシランの加水分解は、周知の方法にしたがって、アルコキシシランと水を反応させることによって行なわれる。原料として用いられるアルコキシシランとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の低級アルコキシシラン或いはそのオリゴマーが好ましい。

【0007】 水の使用量は通常、アルコキシシラン中のアルコキシ基の1倍当量以上10倍当量以下から選択する。この際、必要に応じてアルコール類やエーテル類等の有機溶媒を混合してもよい。アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が、エーテルとしてはアセトン等が挙げられる。また、触媒として塩酸、酢酸のような酸やアンモニアのようなアルカリを用いてもよい。

【0008】 当然のことながら、高純度のシリカガラス粉末を得るには、ここで使用する原料アルコキシシラン、水、溶媒等この反応系に導入される物質は、すべて高純度であることが必要である。加水分解生成物をゲル化させるには、加熱すれば直ちにゲルを得ることができるが、常温で放置しても数時間でゲル化するので、加温の程度を調節することによってゲル化時間を調節することができる。得られたゲルは細分化してから乾燥してもよい。乾燥してから細分化してもよい。

【0009】 ゲルの乾燥の程度については、 H_2O 含有量が通常、1～10重量%であり、通常、ゲルを真空中

或いは不活性ガス中で100～200℃に加熱することにより行なわれる。

【0010】上記のようにして製造した乾燥シリカゲル粉末を、10～2,000 μ m、好ましくは、50～1,000 μ mの範囲に粒度調整を行う。この範囲よりも小さな粒子が混入すると、これが粒子間の空隙部に入り込み、密充填となって、焼成時に発生する水蒸気が、スムーズに系外に排出されず、粉体内部に蓄圧され、ひいては、突沸、粉体の吹きこぼれが発生し易くなり、好ましくない。また、上記粒度範囲より大きな粒子が混入すると、焼成時にカーボン分が完全に酸化されずに、未燃カーボンとして、粒子内部に閉じこめられ易く、黒色異物となり易い。黒色異物は、熔融成形時にCO、あるいは、CO₂ガスとなって、発泡の原因となるため、好ましくない。なお、粒度調整の手段としては、篩震盪機等で十分であるが、特にこれを限定されるものではない。

【0011】このようにして粒度調整された乾燥シリカゲル粉末は、1,000～1,400℃まで焼成され、無孔化して、合成石英ガラス粉末となるが、焼成時の粉体の吹きこぼれ等もない。また、製品として不必要である微粉や、粗大粒子をあらかじめ除去してあるため、焼成工程における生産性が、大幅に向上する。

【0012】

【実施例】以下、実施例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。【実施例1】攪拌槽に、テトラメトキシシランとこれに対して5倍当量の水を仕込み、30℃の温度で1時間攪拌し、加水分解反応によって均一なゾル溶液を得た。さらに、これを塩化ビニル製のバットに移し、24時間放置して、ゲル化させた。このゲルを、140℃の真空乾燥機を用いて12時間乾燥を行なった後、ロールミルを用いて粉碎し、篩震盪機を用いて125～500 μ mの粒子径に粒度調整を

行なった。このようにして得られたシリカガラス粉末50kgずつを、550mm ϕ ×430mmHの石英ルツボ10個に仕込み、これを間口2×2m、奥行5mの電気炉内にセットした。そして、200℃/Hrの昇温速度で1200℃まで昇温し、その温度で20時間保持した。自然冷却後、ルツボ、及び、粉体の状態を調べたところ、粉体の吹きこぼれは全く見られず、焼成品の全量を回収することが出来た。この時の回収量は、410kgであり、焼成後の粒度は、100～400 μ mに収縮していた。また、焼成品100gを採取し、この中の異色異物の数を目視により数えたところ皆無であった。

【0013】【比較例1】実施例1において、ロールミルを用いて乾燥ゲルを粉碎後、粒度調整する事無く、550mm ϕ ×430mmHの石英ルツボ10個に、50kgずつゲルを仕込み、実施例1と同様の条件で焼成を行った。なお、この時仕込んだゲルの粒度分布を測定したところ、10 μ m以下が6%、10～50 μ mが8%、50～100 μ mが13%、100～500 μ mが67%、500 μ m以上が6%であった。焼成後、自然冷却してルツボ、及び、粉体の状態を調べたところ、10個のルツボのうち、3個について、仕込んだ粉体量の、およそ5分の1～4分の1が、ルツボの周辺部へ吹きこぼれていた。結局、ルツボ内の回収した粉末のうち、100～400 μ mの粒度のものを篩分けして回収したところ、回収量は251kgであった。これは、1バッチ当たりの焼成効率としては、実施例1の61%であった。また、焼成品100gを採取し、実施例1と同様に異色異物の数を調べたところ、6個であった。この異色異物を入れた焼成品を、酸-水素炎によるバルヌイ法で15mm ϕ ×50mmのインゴットを作製したところ、いずれの異色異物も、1mm ϕ 以上の泡となった。

【0014】

【発明の効果】本発明により高純度石英ガラス粉の効率的な製造が可能となる。